

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/019302

International filing date: 20 October 2005 (20.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-227760
Filing date: 05 August 2005 (05.08.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2006 (19.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2005年 8月 5日

出願番号 Application Number: 特願 2005-227760

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 宇部興産株式会社

2005年12月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋誠記

【書類名】 特許願
【整理番号】 101568
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 21/00
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内
【氏名】 岡本 尚美
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内
【氏名】 石口 康治
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内
【氏名】 永久 光春
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 田村 浩章
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-318599
【出願日】 平成16年11月 1日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2005- 63396
【出願日】 平成17年 3月 8日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(a) (A) イットリウム化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、(C) 周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて得られたハイシスポリブタジエン 10～90重量%と

(b) 上記の(a)ハイシスポリブタジエン以外のジエン系ゴム 90～10重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部に対し、

ゴム補強剤(c)1～100重量部を配合してなることを特徴とするタイヤ用ポリブタジエン組成物。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法で共役ジエン化合物を重合させる際に、(1)水素、(2)水素化金属化合物、(3)水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することを特徴とするタイヤ用ポリブタジエン組成物。

【請求項 3】

水素化有機金属化合物が、ジアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項2に記載のタイヤ用ポリブタジエン組成物。

【請求項 4】

該共役ジエン重合体が、シスー1,4構造を90%以上有するシスー1,4-ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1～3に記載のタイヤ用ポリブタジエン組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】タイヤ用ポリブタジエン組成物

【技術分野】

【0001】

耐摩耗性や耐屈曲亀裂成長性が優れ発熱性の改良されたタイヤ用ポリブタジエン組成物に関するもので、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材やカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材および防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品や紳士靴、婦人靴、スポーツシューズ等の履物などにも用いる事ができる。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

重合触媒や重合条件によって、上記のミクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。

【0004】

タイヤの発熱性や耐摩耗性を改良する目的で、天然ゴム等にポリブタジエンゴム（BR）をブレンドすることが広く行われており、BRについても種々の提案がなされている。例えば特開平7-118443号公報（特許文献1）には重量平均分子量が50万～75万で分子量分布が1.5～3.0で固有粘度が9.0以上のBRが開示され、特開2001-247721号公報（特許文献2）にはシス含量が95%以上で分子量分布が3.5～6.0のBRが開示されている。

【0005】

一般にBRは発熱性や耐摩耗性、反発弹性等は優れているが、チップカット性や耐屈曲亀裂成長性が悪いという欠点があり、分子量分布を広くしたり、分岐化すると屈曲亀裂成長性は改善されるものの発熱性や耐摩耗性が低下するという問題があった。

【0006】

【特許文献1】特開平7-118443号公報

【特許文献2】特開2001-247721号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、耐摩耗性や耐屈曲亀裂成長性が優れ発熱性の改良されたタイヤ用ポリブタジエン組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、（a）（A）イットリウム化合物、（B）非配位性アニオンとカチオンとかなるイオン性化合物、（C）周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて得られたハイシスポリブタジエン10～90重量%と

（b）上記の（a）ハイシスポリブタジエン以外のジエン系ゴム90～10重量%とかなるゴム成分（a）+（b）100重量部に対し、ゴム補強剤（c）1～100重量部を配合してなることを特徴とするタイヤ用ポリブタジエン組成物に関する。

【0009】

また、本発明は、上記の方法で共役ジエン化合物を重合させる際に、（1）水素、（2）水素化金属化合物、（3）水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することを特徴とするタイヤ用ポリブタジエン組成物に関する。

【0010】

また、本発明は、水素化有機金属化合物が、ジアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする上記のタイヤ用ポリブタジエン組成物に関する。

【0011】

また、本発明は該共役ジエン重合体が、シスー1，4構造を90%以上有するシスー1，4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記のタイヤ用ポリブタジエン組成物に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明におけるポリブタジエン組成物は、特定のハイシスポリブタジエンを含むゴム成分及びゴム補強剤で構成されており、耐摩耗性や耐屈曲亀裂成長性が優れ発熱性の改良されたタイヤに好適なホリブタジエン組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の触媒系の(A)成分であるイットリウム化合物としては、イットリウムの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、三塩化イットリウム、三臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、酢酸イットリウム、トリフルオロ酢酸イットリウム、マロン酸イットリウム、オクチル酸(エチルヘキサン酸)イットリウム、ナフテン酸イットリウム、バーサチック酸イットリウム、ネオデカン酸イットリウム等のイットリウム塩や、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシドなどのアルコキシド、トリスアセチルアセトナトイットリウム、トリス(ヘキサンジオナト)イットリウム、トリス(ヘプタンジオナト)イットリウム、トリス(ジメチルヘプタンジオナト)イットリウム、トリス(テトラメチルヘプタンジオナト)イットリウム、トリスアセトアセタトイットリウム、シクロペンタジエニルイットリウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルイットリウムクロライド、トリシクロペンタジエニルイットリウムなどの有機イットリウム化合物、イットリウム塩ピリジン錯体、イットリウム塩ピコリン錯体等の有機塩基錯体、イットリウム塩水和物、イットリウム塩アルコール錯体などが挙げられる。

【0014】

本発明の触媒系の(B)成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物において、非配位性アニオンとしては、例えは、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トルイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

【0015】

一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0016】

カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0017】

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（i-プロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシリアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0018】

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、テトラ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン、テトラ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0019】

該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【0020】

中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（フルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】

また、（B）成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式 $(-Al(R')_0-)_n$ で示される鎖状アルミニオキサン、あるいは環状アルミニオキサンが挙げられる。（R'）は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である）。R'として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミニオキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0022】

それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0023】

また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0024】

本発明における触媒系の（C）成分である周期律表第2族、12族、13族元素の有機金属化合物としては、例えば、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の内で好ましいのは、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルマグネシウムブロマイド、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等である。

【0025】

具体的な化合物としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイドなどのアルキルマグネシウムハライドを挙げることができる。

【0026】

さらに、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウムを挙げることができる。

【0027】

さらに、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジデシル亜鉛などのトリアルキル亜鉛を挙げることができる。

【0028】

さらに、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0029】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物も挙げることができる。

【0030】

これらの周期律表第2族、12族、13族元素の有機金属化合物は、単独で用いることでもできるが、2種類以上併用することも可能である。

【0031】

上述した触媒を用いて共役ジエンの重合を行うことができるが、得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤としては、(1)水素、(2)水素化金属化合物、(3)水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いることができる。

【0032】

本発明における分子量調節剤の(2)水素化金属化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、ボラン、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、シラン、ゲルマン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウム、などが挙げられる。

【0033】

また、本発明における分子量調節剤の(3)水素化有機金属化合物としては、メチルボラン、エチルボラン、プロピルボラン、ブチルボラン、フェニルボランなどのアルキルボラン、ジメチルボラン、ジエチルボラン、ジプロピルボラン、ジブチルボラン、ジフェニルボランなどのジアルキルボラン、メチルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライド、フェニルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムジハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジプロピルシラン、ジブチルシラン、ジフェニルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリブチルシラン、トリフェニルシランなどのシラン類、メチルゲルマン、エチルゲルマン、プロピルゲルマン、ブチルゲルマン、フェニルゲルマン、ジメチルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジプロピルゲルマン、ジブチルゲルマ

ン、ジフェニルゲルマン、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリプロピルゲルマン、トリブチルゲルマン、トリフェニルゲルマンなどのゲルマン類、などが挙げられる。

【0034】

これらの中でも、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライドが好ましく、ジエチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

【0035】

触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

【0036】

(1) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【0037】

(2) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、上述した分子量調節剤を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

【0038】

(3) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(A)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(B)成分を添加する。

【0039】

(4) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(B)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(A)成分を添加する。

【0040】

(5) 不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加した後、上述した分子量調節剤を添加する。

【0041】

また、各成分をあらかじめ熟成して用いてもよい。中でも、(A)成分と(C)成分を熟成することが好ましい。

【0042】

熟成条件としては、不活性溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(A)成分と(C)成分を混合する。熟成温度は-50~80°C、好ましくは-10~50°Cであり、熟成時間は0.01~24時間、好ましくは0.05~5時間、特に好ましくは0.1~1時間である。

【0043】

本発明においては、各触媒成分を無機化合物、又は有機高分子化合物に担持して用いることもできる。

【0044】

共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。

【0045】

これらのモノマー成分は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

ここで重合すべき共役ジエン化合物モノマーとは、モノマーの全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。共役ジエンの他に、エチレン、プロピレン、アレン、1-ブテン、2-ブテン、1,2-ブタジエン、ペンテン、シクロペンテン、ヘキ

セン、シクロヘキセン、オクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどのオレフィン化合物等を含んでいてもよい。

【0047】

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等が挙げられる。

【0048】

中でも、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0049】

重合温度は-30~150℃の範囲が好ましく、30~100℃の範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。

【0050】

所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0051】

本発明で得られる共役ジエン重合体としては、好ましくは、シス-1,4構造を90%以上、さらに好ましくは92%以上、特に好ましくは96%以上有するシス-1,4-ポリブタジエンが挙げられる。また、該共役ジエン重合体の〔η〕としては、好ましくは0.1~1.0、さらに好ましくは1~7、特に好ましくは1.5~5に制御することができる。

【0052】

本発明の(a)以外のジエン系ゴム(b)としては、ハイシスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴム(BR)、乳化重合若しくは溶液重合スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPM)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、クロロプロレンゴム(CR)などが挙げられる。

【0053】

また、これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやエポキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組み合せて用いても良い。

【0054】

本発明の(c)成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラックやホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤や、シンジオタクチック1,2ポリブタジエン、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤などがある。

特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が70m1/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF, FF, GPF, SAF, ISAF, SRF, HAF等が挙げられる。

【0055】

シンジオタクチック1,2ポリブタジエンでは融点が110℃以上のものが好ましい。シンジオタクチック1,2ポリブタジエンは、例えば、特開平9~20811号公報に記載されている懸濁重合法によって製造できる。ブタジエンの存在下、コバルト化合物、第I~III族の有機金属化合物または水素化金属化合物、並びにケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物

を接触させて得られた熟成液（A成分）、並びに、二硫化炭素、イソチオシアノ酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物（B成分）からなる触媒を用いて製造できる。融点は、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物によって調節することができ、好ましくは110～200℃、特に好ましくは130～160℃のものを用いることができる。

また、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素-融点調節剤からなる触媒系からなる溶液重合法を用いてもよい。

【0056】

本発明のゴム組成物の混合割合は、特定のハイシスポリブタジエン（a）10～90重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）90～10重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）1～100重量部である。

【0057】

好ましくは、特定のハイシスポリブタジエン（a）20～80重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）80～20重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）5～80重量部である。

【0058】

本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンパリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

【0059】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0060】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0061】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0062】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び磷酸系などが挙げられる。

【0063】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0064】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【実施例】

【0065】

以下に本発明に基づく重合例、実施例について具体的に記載する。

【0066】

ミクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740cm⁻¹、トランス967cm⁻¹、ビニル910cm⁻¹の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0067】

分子量（M_w、M_n）は、GPC法：HLC-8220（東ソー社製）で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。

【0068】

固有粘度（[η]）は、ポリマーのトルエン溶液を使用して、30℃で測定した。

【0069】

ムーニー粘度 (M L₁₊₄、100°C) は、J I S 6 3 0 0 に準拠して測定した。

【0070】

ダイ・スウェル；加工性測定装置（モンサント社、M P T）を用いて配合物の押出加工性の目安として100°C、100 sec⁻¹のせん断速度で押出時の配合物の断面積とダイオリフィス断面積（但し、L/D = 1.5 mm/1.5 mm）の比を測定して求めた。

【0071】

ランボーン摩擦性は、J I S - K 6 2 6 4 に規定されている測定法に従って、スリップ率20%で測定し、比較例1を100として指数で示した（指数は大きいほど良好）。

【0072】

屈曲亀裂成長試験は、J I S - K 6 2 6 0 に規定された測定法に従って、ストローク30 mmで5万回屈曲後の亀裂長さを測定し、比較例1を100として指数で示した（指数は大きいほど良好）。

【0073】

発熱量・永久歪；J I S - K 6 2 6 5 に規定されている測定方法に準じて測定した。

【0074】

（重合例1）

内容量2 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン260 ml及びブタジエン140 mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30°Cとした後、ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（1 mol/L）3 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、オクチル酸イットリウムのトルエン溶液（0.1 mol/L）2 mlを添加して40°Cまで加温した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.43 mol/L）1 mlを添加して重合を開始した。40°Cで30分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン（1/1）溶液5 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70°Cで6時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0075】

（重合例2）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（1 mol/L）の添加量を4 mlとしたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0076】

（重合例3）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（2 mol/L）の添加量を3 mlとしたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0077】

（重合例4）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（2 mol/L）の添加量を5 mlとしたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0078】

（重合例5）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（1 mol/L）の添加量を1.9 mlとし、オクチル酸イットリウムに替えてトリス（2.2.6.6-テトラメチル-3.5-ヘプタンジオナート）イットリウムのトルエン溶液（0.1 mol/L）を0.8 ml添加したほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0079】

（実施例1～3）

表2の配合表に従ってプラスチックで重合例No.5のBR、天然ゴム、カーボンブラック、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤を加えて混練する一次配合を

実施し、次いでロールにて加硫促進剤、硫黄を添加する二次配合を実施し、配合ゴムを作製した。この配合ゴムを用い、ムーニー粘度、ダイ・スウェルを測定した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150°Cにてプレス加硫し加硫物を得た後、物性測定を行った。

押出物の寸法安定性が優れると共に、耐摩耗性、耐屈曲亀裂成長性が良好で、発熱特性(発熱量、永久歪)が大幅に改良されている。

【0080】

(比較例1, 2)

重合例No. 5のBRに替えてBR150, BR150L(宇部興産社製ハイシスポリブタジエンゴム)を使用したほかは、実施例1~3と同様に行った。

【0081】

【表1】

重合例	Y(Oct)3	DEAH	重合時間	収量	活性	ミクロ構造(%)			[η]
No	mM	mM	min	g/l	gPB/ mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
1	0.5	7.5	30	38.8	155	99.0	0.4	0.6	4.5
2	0.5	10.0	30	41.0	164	98.5	0.9	0.6	2.2
3	0.5	15.0	30	60.8	243	98.6	0.7	0.7	1.3
4	0.5	25.0	30	83.7	335	98.2	1.1	0.7	0.9
Y(tBuAA)3									
5	0.2	4.8	30	53.3	533	98.4	0.9	0.7	2.5

重合条件: Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml), Borate/Y=2, 重合温度 40°C

添加順序: Toluene-Bd-30°C-DEAH-3min-Y-40°C-Borate

【0082】

【表2】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
重合例6	50	70	30		
BR150				50	
BR150L					50
NR(RSS #1)	50	30	70	50	50
配合物ML	85	83	87	78	85
ダイスウェル	2.16	2.12	2.18	2.31	2.20
ランボーン摩耗性	101	103	100	100	102
屈曲亀裂成長性	108	106	115	100	105
発熱試験 発熱量(°C)	27	28	25	34	32
永久歪(%)	8	9	7	13	11

*その他配合剤

カーボンブラック	50	三菱化学社製 ダイアブラックI
プロセスオイル	3	エッソ石油社製 110
酸化亜鉛	3	
ステアリン酸	2	
老化防止剤	2	アンチゲン6C (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)
加硫促進剤	1	ノクセラ-NS (N-第三-ブチル-2-ヘンゾチアジル・スルフェンアミド)
硫黄	1.5	

150°C×30minプレス加硫

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性や耐屈曲亀裂成長性が優れ発熱性の改良されたタイヤ用ポリブタジエン組成物を提供する。

【解決手段】 (a) (A) イットリウム化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、(C) 周期律表第2族、12族、13族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて得られたハイシスポリブタジエン10～90重量%と(b) 上記の(a)ハイシスポリブタジエン以外のジエン系ゴム90～10重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部に対し、ゴム補強剤(c)1～100重量部を配合してなることを特徴とするタイヤ用ポリブタジエン組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴

000000206

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社